

DEPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS D'HETEROCYCLES ETUDIES PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE

J. DELMAU,* J.-C. DUPLAN* et M. DAVIDSON**

*Laboratoire de Spectroscopie et de Luminescence. Faculté des Sciences de Lyon

**Institut Français du Pétrole. Rueil Malmaison-92

(Received in Belgium 18 November 1966; accepted for publication 17 March 1967)

Résumé—Nous nous sommes limités dans cet article à l'étude conformationnelle de dioxannes-1,3 dans une conformation chaise. Ceci nous a conduits à nous intéresser plus particulièrement au déplacement chimique relatif des protons axiaux et équatoriaux en différents sites de la molécule.

Abstract—In the chair conformation of 1,3-dioxanes, the chemical shifts of axial and equatorial protons at different positions in the molecule have been studied.

IL A été montré sur le cyclohexane par refroidissement que le déplacement relatif entre protons axiaux et équatoriaux est d'environ 0.47 ppm.^{1,2} le proton équatorial résonant vers les champs les plus faibles, on pourra écrire: $\Delta_{e-a} = +0.47$ ppm. De cette valeur et de celle observée sur différents composés substitués,³⁻⁵ on rend compte en termes d'anisotropies magnétiques des liaisons C—C du cycle.⁶

Ne pouvant interpréter leurs résultats en faisant intervenir les seules anisotropies de liaison, Muller et Tosch ont pu parler d'anomalies dans un certain nombre de cyclohexanes disubstitués:² Aucune hypothèse telle que associations moléculaires, courants de cycles, déformation de cycles ne permettait de venir à bout de toutes les difficultés rencontrées.

Il nous est apparu que les dioxannes-1,3 pouvaient constituer un matériau de choix pour une étude de ce type: Tout en ayant sensiblement la même forme que le cyclohexane, le cycle dioxannique permet une identification beaucoup plus facile des résonances de protons en différents sites.

I Conformation des dioxannes-1,3.

Nous nous intéresserons ici uniquement aux dérivés se trouvant "certainement" dans une conformation chaise; nous réservons pour une étude ultérieure les dérivés disubstitués en 4 dont la conformation pose des problèmes spécifiques.⁷ Nous nous limiterons donc aux différents cas suivants:

¹ J. R. Jensen, D. S. Noyce, C. H. Sederholm and A. J. Berlin, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 1256 (1960); *Ibid.* **84**, 386 (1962).

² N. Muller and W. C. Tosch, *J. Chem. Phys.* **37**, No. 6, 1167 (1962).

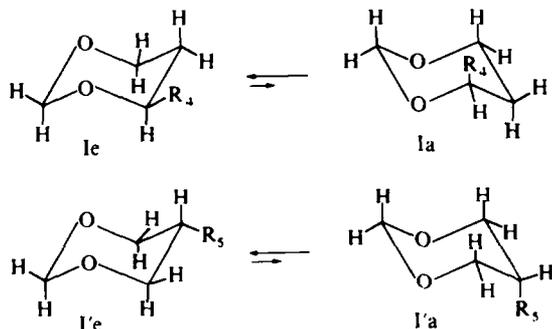
³ F. A. L. Anet, *Canad. J. Chem.* **41**, 2331 (1963).

⁴ R. U. Lemieux, R. K. Kullnig, H. J. Bernstein and W. G. Schneider, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6098 (1958).

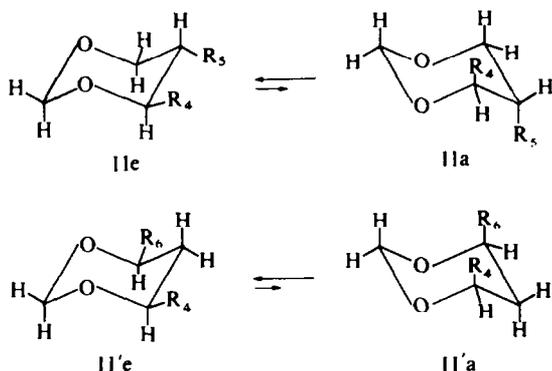
⁵ J. N. Shoolery and M. T. Rogers, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5121 (1959).

⁶ L. M. Jackman, *Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry*, Pergamon Press (1959).

⁷ J. Delmau and J.-C. Duplan, A paraître.

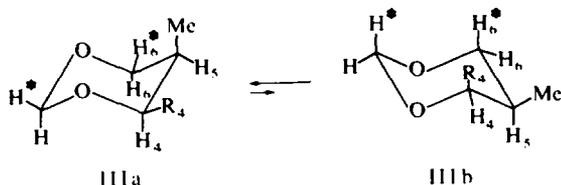
(a) *Dérivés monosubstitués en 4 ou 5.*

Le conformère I_e à substituant équatorial est largement privilégié par rapport au conformère I_a qui, lui, présente des interactions de type 1,3.⁸ Eliel⁹ donne pour $R_4 = \text{Me}$ $\Delta G^\circ \approx 3$ kcal/mole. De même le conformère $I'e$ est privilégié par rapport à $I'a$ bien que la différence d'énergie $\Delta G^\circ \approx 0.84$ kcal/mole soit plus faible, l'interaction ayant lieu maintenant avec les doublets des oxygènes.

(b) *Dérivés disubstitués trans-4.5 ou cis-4.6.* Ces produits répondent aux formules:

les conformations II_a et $II'a$ étant pratiquement inexistantes.

(c) *Dérivés disubstitués-4,5-cis.* Nous nous proposons de montrer par l'étude d'un spectre—le diméthyl-4,5-dioxanne-*cis*—que ces dérivés pour lesquels $R_5 = \text{Me}$ sont bien dans une conformation chaise, le conformère avec Me axial en 5 étant largement privilégié:



⁸ E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal and G. A. Morrison. *Conformational Analysis*. Wiley, N.Y. (1965).

⁹ E. L. Eliel. *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 5347 (1966)

¹⁰ J. Delmau and J.-C. Duplan. *Tetrahedron Letters* No. 6, 519 (1966)

Caractéristiques du spectre du diméthyl-4,5-dioxanne-1,3-cis

Protons en 2. Les protons en 2 présentent un déplacement $\Delta_{2...2} \approx 17.4$ c/s qui est pratiquement celui des monosubstitués en 4. La résonance du proton équatorial située vers les champs faibles est élargie par couplages à distance.¹⁰

Une telle résonance est caractéristique d'un dérivé présentant une conformation fortement privilégiée.

Méthyle en 4. Un doublet à 1.1 ppm, ce groupement couplé avec H_4 (3.8 ppm) donnant lieu à un système A_3X .

Méthyle en 5. A 60 Mc le méthyle à 1.07 ppm, couplé avec H_5 (1.39 ppm) donne un système A_3B [avec $(\Delta\nu/J) \approx 3$] dont la résolution nécessite une analyse au second ordre. A 100 Mc par contre, on pourra se contenter d'une analyse au premier ordre [$(\Delta\nu/J) \approx 5.5$], le méthyle se présentant sous forme d'un doublet.

Voyons comment le déplacement chimique du méthyle en 5 peut nous renseigner sur la conformation du produit :

un méthyle équatorial en 5 résonne à : -0.70 ppm dans le diméthyl-4,5-dioxanne-1,3-*trans*, -0.68 ppm dans le diméthyl-5,5-dioxanne-1,3-refroidi,¹¹

un méthyle axial en 5 résonne à 1.12 ppm dans le diméthyl-5,5-dioxanne-1,3-refroidi.¹¹ Or, la résonance du méthyle en 5 a lieu dans le diméthyl-4,5-dioxanne-1,3-*cis* pour 1.07 ppm ; une valeur aussi voisine des 1.12 ppm donnés pour un méthyle axial est en faveur du conformère III_a très fortement privilégié. Néanmoins nous n'essaierons pas d'aller plus avant dans une détermination quantitative du taux des deux conformères car la valeur de 1.12 ppm pour un méthyle axial, tirée du spectre du diméthyl-5,5-dioxanne-1,3 ne s'applique pas rigoureusement à notre dérivé : d'une part le méthyle en 4 peut affecter légèrement la résonance du méthyle en 5, d'autre part dans le diméthyl-5,5-dioxanne-1,3, l'"effet gem" entre les 2 méthyles peut légèrement déplacer la résonance (cet effet est néanmoins très faible si l'on se reporte à la triméthyl-2,2,6-cyclohexanone où les résonances du méthyle équatorial en 6 et du méthyle geminé en 2 sont distantes de 1.8 c/s.¹²)

Protons en 4 (voir figure). Sa résonance apparaît comme la partie X d'un spectre A_3XKM_3 (Avec $A_3 = Me_4$, $M_3 = Me_5$, $X = H_4$ et $K = H_5$).

Du fait que $J_{AK} = J_{MX} = 0$, une analyse du spectre au premier ordre est suffisante : H_4 donne un quadruplet résultant du couplage avec le méthyle-gem ($J = 6$ c/s) ; chaque raie du quadruplet étant dédoublée avec une constante $J_{5\ 4} = 2.6$ c/s par le proton vicinal H_5 .

Cette valeur est à rapprocher de la constante $J_{5e-4a} = J_{5e\ 6a} = 2.7$ c/s obtenue sur le spectre méthyl-2-dioxanne-1,3 et de la constante $J_{5e-4a} \approx 3$ c/s obtenue sur le méthyl-4-dioxanne-1,3.

Anteunis *et al.*¹³ ayant montré sur des dérivés analogues que $J_{5e-4a} \approx 2.6$ c/s et que $J_{5a-4e} \approx 5$ c/s, la faible valeur observée laisse supposer que ce dérivé est presque exclusivement dans la conformation III_a .

Protons en 6 (voir figure). La résonance de ces protons apparaît comme un doublet d'écartement 2.3 c/s et cela, même à 100 Mc.

Il s'agit là de la partie AB d'un spectre de type ABX dans lequel l'écart de 2.3 c/s correspond à $\frac{1}{2}(J_{5-6} + J_{5-6^*})$.

¹¹ J. E. Anderson. Thèse Glasgow (1964).

¹² S. Bory, M. Fetizon, P. Laszlo et D. H. Williams, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2541 (1965).

¹³ M. Anteunis, D. Tavernier and F. Borremans, *Bull. Soc. Chim. Belge* 75, 396 (1966).

Les protons A et B (6 et 6*) sont pratiquement équivalents et l'on peut estimer que leurs résonances diffèrent au maximum de 2 c/s. Par suite de la faible valeur de δ_{AB} , la technique du découplage n'a pas permis de préciser les valeurs des constantes de couplage.

Si l'on suppose J_{5-6} sensiblement égal à $J_{5-4} = 2.6$ c/s, on est conduit à $J_{5-6} \approx 2$ c/s.

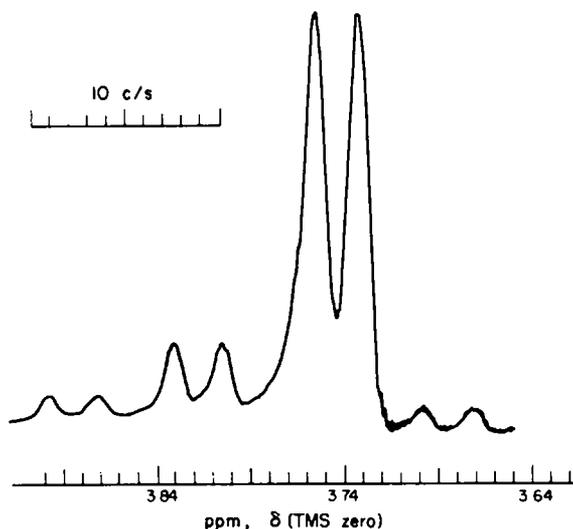


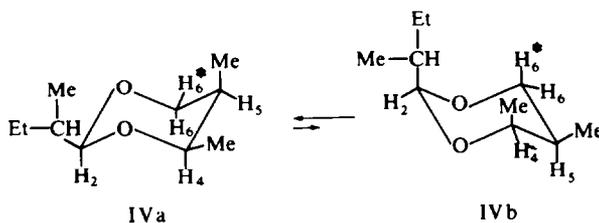
FIG. 1. Protons en 4 et 6 du diméthyl-4,5-dioxanne-1,3-*cis* 100 Mc/s.

Cette valeur est tout à fait comparable à celle obtenue par Anteunis *et al.*¹³ pour un couplage équatorial-équatorial. Le diméthyl-4,5-dioxanne-1,3 *cis* est donc bien presque exclusivement dans la conformation III_a (la présence d'une quantité notable du conformère III_b, en faisant intervenir la constante $J_{5a-6a} = 11$ c/s¹⁴ aurait pour effet d'augmenter sensiblement la constante de couplage entre H₅ et H₆*).

Ainsi, toutes les caractéristiques du spectre sont en faveur de la conformation III_a. Ce choix (méthyle en 4 équatorial, méthyle en 5 axial) est d'ailleurs confirmé par les valeurs respectives des énergies des conformères en présence.

A partir des valeurs données par Eliel⁹ on trouve en effet que la forme III_a a une énergie inférieure de $\Delta G^\circ = 3 - 0.84 = 2.16$ k cal/mole; elle est donc pratiquement la seule à exister ($\approx 96\%$).

D'autre part, le spectre du secondaire butyl-2-diméthyl-4,5-*cis*, *cis*-dioxanne-1,3 nous a apporté une confirmation supplémentaire:



¹⁴ J. Delmau and C. Barbier, *J. Chem. Phys.* **41**, 1106 (1964).

On peut prévoir que ce dérivé existe en quasi-totalité sous la forme IV_a à l'exclusion de la forme IV_b (différence d'énergie entre ces deux formes chaise > 6 k cal/mole) ou de toute forme bateau (la forme bateau la plus probable aurait une énergie supérieure de 3 kilocalories à celle de IV_a ¹⁵).

La similitude du spectre avec celui du diméthyl-4,5-dioxanne-1,3-*cis* est extrêmement frappante: On retrouve pour les résonances des protons en 4 et 6 un spectre pratiquement identique à celui présenté par ces protons dans III, à ceci près que la constante J_{5-4} est passée de 2.6 c/s à 2.4 c/s et la constante $\frac{1}{2}(J_{5-6} + J_{5-6'})$ qui valait 2.3 c/s, est ramenée à 2.1 c/s. Cette faible différence peut être due au fait qu'il existe quelques pour cent de forme III_b tandis que la conformation IV_b est pratiquement complètement exclue.

(d) *Dérivés disubstitués en 5*. La structure chaise de dérivés de ce type a été mise en évidence.^{16, 17} Les faibles interactions -1,3 autorisent un substituant à occuper une position axiale sans lui infliger des contraintes trop sévères.

Avant de résumer dans les tableaux qui vont suivre les résultats relatifs à ces différents composés, soulignons qu'aucun d'entre eux ne fait apparaître de substituants axiaux en 4 ou 6 qui risqueraient de mettre en cause la forme du cycle.⁷ Ainsi, nous serons amenés à considérer des "chaises vraies" où les angles de valence des oxygènes sont sensiblement ceux du carbone tétraédrique;⁸ d'autre part, nous avons présentement négligé un éventuel aplatissement du cycle.¹³

II Déplacement chimique des protons aux différents sites

Commentaires

Protons 2. Le proton équatorial résonne vers les champs faibles et donne lieu à des couplages à distance. Le tableau qui suit montre que le déplacement chimique relatif de ces 2 protons est sensiblement constant et égal à 20 c/s quelque soit le substituant; cette valeur est d'ailleurs pratiquement celle observée par Anderson dans le dioxanne lui-même (19.3 c/s) porté à basse température.¹⁶ Remarquons que, si l'on fait abstraction des dérivées phénylés, les déplacements chimiques eux-mêmes sont indépendants des substituants.

Protons 5. Si l'on se réfère au cyclohexane (Jensen trouve à -95° $\delta_{axial} = 1.17$ ppm, $\delta_{equ} = 1.65$ ppm, d'où $\Delta_{e-a} = 0.48$ ppm), il y a renversement des résonances. Cette fois, c'est le proton équatorial qui résonne vers les champs forts. Anteonis a déjà observé ce renversement des résonances des protons axiaux et équatoriaux dans le dioxanne-1,3 à -100° .

Pour ce dernier composé nous avons trouvé (à -90° et 100 Me)

$$\left. \begin{array}{l} \delta_{axial} \simeq 2.00 \text{ ppm} \\ \delta_{equ.} \simeq 1.30 \text{ ppm} \end{array} \right\} \Delta_{5e-5a} \simeq -0.7 \text{ ppm}$$

Dans le tableau I_a , nous constatons également cette inversion, toutefois l'écart entre les résonances est réduit à environ $\Delta_{5e-5a} \simeq -0.3$ ppm. Si l'on compare nos résultats sur le méthyl-4-dioxanne-1,3 à ceux sur le dioxanne, il apparaît qu'un méthyle équatorial en position 4 rapproche les résonances: il y a déplacement

¹⁵ A paraître.

¹⁶ J. E. Anderson and J. C. D. Brand, *Trans. Faraday Soc.* **62**; Part 1, 39 (1966).

¹⁷ M. Anteonis, E. Coene and D. Tavernier, *Tetrahedron Letters* No. 38, 4579 (1966).

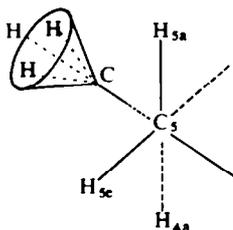
TABLEAU I. LE DÉPLACEMENT CHIMIQUE DES PROTONS APPARTENANT À NOS DIFFÉRENTS DIOXANES
(Les déplacements chimiques sont en ppm, les déplacements relatifs sont en c/s à 60 Mc)

	H _{2c}	H _{2a}	Δ _{2c 2a}	H _{4c}	H _{4a}	Δ _{4c 4a}	H _{6c}	H _{6a}	Δ _{6c 6a}	H _{8c}	H _{8a}	Δ _{8c 8a}
Ia Monosubstitués en 4												
Méthyl-4-dioxane-1,3	489	457	19.2	{ 1.17 (CH ₃)	3.61		3.98	3.58	24.6	1.37	1.65	30
Ethyl-4-dioxane-1,3	490	458	19.2		3.4		4.02	3.6	25.2	1.3	1.85	30
Vinyl-4-dioxane-1,3	495	465	18		3.9		4.02	3.6	25.2	1.4	1.85	27
Chlorométhyl-4-diox-1,3	496	465	18.6	{ 3.48 (CH ₂ Cl)	3.65		4.1	3.65	27	1.55	1.9	21
Isopropyl-4-diox-1,3	493	458	21		3.20		4.02	3.6	25.2	1.45	1.8	21
Phényl-4-dioxane-1,3	5.1	4.7	24		4.45		4.02	3.6	25.2	1.50	1.90	24
Paraméthoxyphényl-4-dioxane-1,3	5.1	4.7	24		4.45		4.02	3.6	25.2	1.50	1.90	24
Ib Monosubstitués en 5												
Méthyl-5-dioxane-1,3	482	449	19.8	3.9	3.22	41	3.9	3.22	41	CH ₃ 0.75	1.98	
Ethyl-5-dioxane-1,3	482	451	18.6	3.9	3.25	40	3.9	3.25	40		1.7	
Isopropényl-5-diox-1,3	487	452	22	4.03	3.46	34	4.03	3.46	34		2.5	
Ic Disubstitués-4,6-ens												
Diméthyl-4,6-diox-1,3 <i>cis</i>	492	459	19.8	{ CH ₃ 1.17	3.60		{ CH ₃ 1.17	3.60		1.6	1.3	1.6
Id trans-Disubstitués-4,5												
<i>trans</i> -Diméthyl-4,5-diox-1,3	491	455	21.5	{ CH ₃ 1.20	3.19		3.85	3.13	43.5	{ CH ₃ 0.70	1.63	
<i>trans</i> -Phényl-4-méthyl-5-diox-1,3	5.1	4.7	24	4	4	42	4	3.3	42	{ CH ₃ 0.57	1.95	
<i>trans</i> -Méthaméthyl-phényl-4-méthyl-5-diox-1,3	5.1	4.7	24	4	4	45.6	3.98	3.22	45.6	{ CH ₃ 0.5	1.8	
<i>trans</i> -Métanitrophényl-4-méthyl-5-diox-1,3	5.01	4.66	22	4.08	4.08	39	3.92	3.27	39	{ CH ₃ 0.6		

des résonances H_{5a} étant plus affecté que H_{5e} .

$$\left. \begin{array}{l} \delta_{5a} \simeq 1.65 \text{ ppm} \\ \delta_{5e} \simeq 1.37 \text{ ppm} \end{array} \right\} \Delta_{5e-5a} \simeq -0.28 \text{ ppm}$$

Si l'on fait intervenir les seules considérations d'anisotropie de liaison il s'agit là d'une anomalie: la substitution de H_{4e} par un méthyle introduit une anisotropie liée à la liaison $C-CH_3$ qui remplace $C_4 - H_{4e}$. toutefois, cette anisotropie de liaison devrait se manifester de la même façon pour H_{5a} et H_{5e} .^{18, 19} On peut songer à faire intervenir l'anisotropie des liaisons $C-H$ du méthyle ($\Delta\kappa_{C-H} \neq 0$)^{20, 21} mais, même dans cette hypothèse, par suite de la libre rotation du méthyle H_{5a} et H_{5e} devraient être affectés de la même façon.



Si l'on reprend les valeurs données par Booth,²² il apparaît que la même anomalie se retrouve dans des dérivées cyclohexaniques: un méthyle équatorial déplace le proton équatorial en α de 0.28 ppm vers les champs forts tandis que le proton axial en α est déplacé de 0.47 ppm.

Il est intéressant de remarquer que H_{5a} résonne au même endroit dans le méthyl-4-dioxanne-1.3 et le diméthyl-4.5-dioxanne-1.3 *trans*. De la même façon H_{5e} résonne au même endroit dans le méthyl-4 et le diméthyl-4,5-dioxanne-1,3-*cis*. Nous avons ici une confirmation du fait déjà observé qu'une méthylation n'affecte pas sensiblement la résonance du proton gem.

Méthyle 5. La comparaison du diméthyl-4.5-dioxanne-1.3-*trans* et du diméthyl-4.5-dioxanne-1.3-*cis* montre que le méthyle axial résonne vers les champs faibles par rapport au méthyle équatorial. Nous trouvons sur les protons méthyliques un résultat analogue à celui obtenu précédemment pour les protons en 5.

Protons 4 ou 6. Sur le dioxanne-1,3 nous trouvons pour les protons en 4 ou 6, un déplacement chimique relatif $\Delta_{6e-6a} \simeq +0.4$ ppm—soit sensiblement celui observé dans le cyclohexane—les résonances apparaissent dans le même ordre, c'est-à-dire d'abord l'équatorial puis l'axial quand on se déplace vers les champs forts.

(a) Nous retrouvons pratiquement cette valeur pour les protons en 6 des dérivés monosubstitués en 4 (Tableau I_a). Cela était à prévoir, un substituant équatorial en 4 ne devant pas affecter sensiblement les déplacements des protons en 6.

(b) Pour les molécules ayant un substituant équatorial en 5—c'est le cas de nos dérivés monosubstitués en 5 (Tableau I_b) et disubstitués *trans* en 4,5 (Tableau I_d)— Δ_{6e-6a} devient de l'ordre de 0.6–0.7 ppm.

¹⁸ McConnell, *J. Chem. Phys.* **27**, 226 (1957).

¹⁹ J. I. Muscher, *J. Chem. Phys.* **35**, 1159 (1961).

²⁰ R. F. Zurcher, *Helv. Chem. Acta* **44**, 1755 (1961).

²¹ D. W. Davies, *Mol. Phys.* **6**, 489 (1963).

²² H. Booth, *Tetrahedron* **22**, 615 (1966).

Ainsi un substituant équatorial en 5—et plus particulièrement un méthyle—déplace davantage le proton axial vicinal vers les champs forts que l'équatorial vicinal. Nous retrouvons ici l'"anomalie" introduite par un substituant équatorial en 4 pour les protons en 5, la différenciation apportée par le substituant étant alors de l'ordre de 0.3 ppm.

(c) Reste le cas des dérivés *cis* disubstitués en 4,5. Dans tous ces dérivés les protons en 6 sont pratiquement équivalents chimiquement; pour le 4,5-diméthyl-dioxanne-1,3-*cis* nous avons trouvé en particulier:

$$\delta_{H_{6e}} \simeq \delta_{H_{6a}} \simeq 3.74 \text{ ppm}$$

alors que dans le méthyl-4-dioxanne nous avons trouvé $\delta_{H_{6e}} = 3.98 \text{ ppm}$ et $\delta_{H_{6a}} = 3.58 \text{ ppm}$.

Qualitativement, l'anisotropie introduite du fait de la liaison C—CH₃ permettait de prévoir ce rapprochement des résonances: tandis que H_{6a} est déplacé vers les champs faibles H_{6e} est déplacé vers les champs forts.

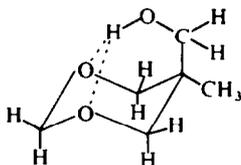
III Cas des disubstitués en 5

Comme nous l'avons vu, ces dérivés sont sous forme chaise. Ils peuvent s'échanger et la détermination du taux de conformère nécessite des mesures à basse température.¹⁵

De toute façon, les valeurs données dans le cyclohexane⁸ permettent de situer qualitativement les positions des équilibres:

(a) *Cas du méthyl-5-métoxy-5-dioxanne-1,3*. La différence d'énergie entre un substituant axial et un substituant équatorial étant $\Delta G^\circ = 1.7 \text{ k cal.}$ pour un méthyl et $\Delta G^\circ \simeq 0.7 \text{ k cal.}$ pour un métoxy, on est conduit dans le cyclohexane à une différence de 1 k cal. entre les deux conformères, la conformation avec métoxy-axial étant privilégiée. Un résultat analogue est à prévoir dans les dioxannes avec toutefois une différence d'énergie plus faible entre les deux conformères.

(b) *Cas du méthyl-5-hydroxyméthyl-5-dioxanne-1,3*. Ici, on peut s'attendre à ce que la conformation avec le groupe hydroxy méthyl-axial soit privilégiée. L'hydrogène hydroxylique peut alors en effet donner lieu à des liaisons hydrogènes intramoléculaires avec les oxygènes du cycle.^{2,3}



IV Discussion

Dans un certain nombre de cas, nous avons pu rendre compte des déplacements chimiques des protons axiaux et équatoriaux au moyen des considérations classiques d'anisotropies des liaisons. Toutefois, lorsque l'on adopte ce type de raisonnement des difficultés se présentent, en particulier lorsqu'il s'agit d'expliquer le renversement des résonances des protons en 5.

Pour venir à bout de ces difficultés (déplacement de -0.7 ppm au lieu de $+0.5$

^{2,3} J. Delmau, Thèse Lyon (1965).

TABLEAU 2. LES PRINCIPALES CARACTÉRISTIQUES DES SPECTRES OBTENUS POUR LES TROIS DÉRIVÉS DISUBSTITUÉS EN 5

	H _{2c}	H _{3a}	Δ_{2a-2b} C/S	H _{4c}	H _{4a}	Δ_{4c-4a} C/S	H _{6c}	H _{6a}	Δ_{6c-6a} C/S
Méthyl-5-méthoxy-5-dioxanne-1,3	4.82	4.68	8.6	4.20	3.51	41.4	4.2	3.51	41.4
Méthyl-5-hydroxy-m thyl-5-diox-1,3	4.87	4.59	17	3.8	3.35	27	3.8	3.35	27
Méthyl-5-nitro-5-dioxanne-1,3	4.97	4.72	14.7	4.7	3.77	55.8	4.7	3.77	55.8

observé dans le cyclohexane) Anteunis a envisagé la possibilité d'une interaction entre le proton H_{5e} et les orbitales p des atomes d'oxygène.¹³

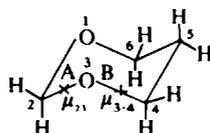
Indépendamment de ce type d'interaction, nous nous proposons de faire une analyse de différents facteurs pouvant également jouer sur cet écart.

(a) *Anisotropie de la liaison C—O*. Du calcul de McConnell, il ressort que l'anisotropie correspondant à une liaison peut se faire en situant un doublet magnétique au centre de gravité des charges :

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta\kappa}{3R^3} (1 - 3 \cos^2\theta)$$

C'est ainsi que pour les cyclohexanes on situe le dipôle au milieu de la liaison C—C.

Lorsqu'il s'agit de déterminer l'anisotropie correspondant à une liaison C—O le problème essentiel est de savoir où situer le dipôle. Selon toute vraisemblance le dipôle ne sera pas situé au milieu de la liaison C—O mais au voisinage de l'oxygène. Ainsi, pour le dioxanne, la liaison $C_2—O_3$ sera équivalente à un moment μ_{23} situé en A tandis que la liaison $C_4—O_3$ sera équivalente à un moment μ_{34} situé en B. A et B voisins de l'oxygène.



Lorsqu'il s'agit de différencier les protons en 4, c'est le moment μ_{23} , qui intervient, il lui correspond un déplacement $\Delta\kappa_{4e\ 4a} \simeq 0.4$ ppm : valeur également trouvée par Lemieux⁴ pour les protons en α d'un composé pyranique.

Si nous considérons par contre le déplacement relatif des protons en 5, cette fois il faut considérer l'effet de la liaison 3-4 équivalente à un moment μ_{34} situé en B.

Appliquée dans ces conditions, la formule de McConnell nous conduit à des constantes d'écran sensiblement identiques pour les protons $5e$ et $5a$ qui sont sensiblement $\Delta\sigma_{5a} = \Delta\sigma_{5e} = -0.01 \Delta\kappa_{c-o}$.

Ainsi, contrairement à ce qui se passe dans le cyclohexane (ou même pour les protons en position en 4), on peut s'attendre à ce que les protons en 5 ne soient pas différenciés.

(b) *Moment dipolaire électrique de la molécule*. Pople,²⁴ Buckingham²⁵ et Muscher²⁶ ont montré que la constante d'écran d'un proton est sensible à l'effet d'un champ électrique ; ce champ peut être dans le cas d'une molécule polaire, celui créé par le moment dipolaire.

Du fait de ce champ, la variation de la constante d'écran a pour expression :

$$\Delta\sigma = -kE_z - aE^2$$

E désigne le champ électrique à l'endroit du proton. E_z est la projection du champ agissant sur les électrons σ de la liaison C—H.

Les auteurs donnent pour la constante a des valeurs comprises entre $0.7 \cdot 10^{-18}$

²⁴ I. W. Marschall and J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1**, 199 (1958).

²⁵ A. D. Buckingham, *Canad. J. Chem.* **38**, 300 (1960).

²⁶ J. I. Muscher, *J. Chem. Phys.* **37**, 34 (1962).

et $1.0 \cdot 10^{-18}$, mais de toute façon dans notre cas, où r est de l'ordre de 2Å , le terme quadratique qui est en r^{-6} est négligeable.

Nous retiendrons pour k la valeur $3.0 \cdot 10^{-12}$ obtenue sur le paraldéhyde par Diehl et Freeman pour les liaisons hybridées sp^3 .²⁷

Le moment dipolaire électrique du dioxanne-1,3, situé dans le plan de symétrie de la molécule (sensiblement normal au plan O_1, C_2, O_3) a pour valeur 2.15 D .²⁸

Etant donné les angles et les distances qui interviennent dans cette approximation dipolaire, nous sommes conduits à :

$$\left. \begin{aligned} (E_z)_{5a} &= 0.33 \cdot 10^6 \text{ ues} \\ (E_z)_{5e} &= 0.17 \cdot 10^6 \text{ ues} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \text{d'où } \Delta\sigma_{5a} &\simeq -0.99 \text{ ppm} \\ \Delta\sigma_{5e} &\simeq -0.51 \text{ ppm} \end{aligned}$$

L'existence du moment dipolaire de la molécule introduit entre les protons 5e et 5a une **différenciation de** :

$$\Delta_{5e-5a} \simeq -0.48 \text{ ppm}$$

Si ce calcul, étant donné le type d'approximations utilisées, est approché, il a le mérite de laisser prévoir pour les protons en 5, le renversement de raies observé :

Dans la partie (a) nous avons vu que l'anisotropie de liaison C—O rendait nos protons en 5 équivalents, dans la partie (b) nous avons montré que le moment dipolaire permanent de la molécule peut déplacer l'axial par rapport à l'équatorial vers les champs faibles.

L'intervention de ces deux facteurs nous amène à considérer comme "normal" le renversement des raies, l'écart prévu $\Delta_{5e-5a} \simeq -0.48 \text{ ppm}$ s'étant fortement rapproché de l'écart observé $\Delta_{5e-5a} \simeq -0.7 \text{ ppm}$.

Conclusion

Les déplacements chimiques des protons des dioxannes dans une conformation chaise s'expliquent à partir d'un certain nombre de considérations :

d'une part, l'influence de l'anisotropie des liaisons, effet que l'on retrouve dans les cyclohexanes,

d'autre part, des considérations spécifiques aux dioxannes : l'anisotropie de la liaison C—O, le moment dipolaire permanent de la molécule, enfin des interactions entre les orbitales p de l'oxygène et les protons en 5.

Toutefois, pour rendre compte des déplacements chimiques des différents dioxannes, nous avons été conduits à admettre que tout se passe comme si un substituant méthylique équatorial déplaçait le proton axial porté par le carbone voisin de $+0.4 \text{ ppm}$ et l'équatorial de $+0.12 \text{ ppm}$. Nous n'avons pas pour l'instant d'explication à ce phénomène. Nous pouvons noter cependant que cette attribution d'une action différenciée des méthyles équatoriaux sur les protons voisins permet aussi de rendre compte de certaines "anomalies" observées dans les cyclohexanes substitués.²

Il s'agirait donc d'une propriété commune des méthyles équatoriaux des composés cyclohexaniques aussi bien que dioxanniques.

Signalons que tous ces produits ont été synthétisés dans les laboratoires du Centre

²⁷ P. Diehl and R. Freeman, *Mol. Phys.* **4**, 39 (1961).

²⁸ R. Walker and D. W. Davidson, *Canad. J. Chem.* **37**, 492 (1959).

d'Etudes Supérieures de Raffinage et de Génie Chimique de l'Institut Français du Pétrole.²⁹⁻³³

Les spectres ont été effectués sur Varian A.60 sur des solutions à 20% dans le tétrachlorure de carbone avec le TMS comme référence interne.

²⁹ M. Davidson, G. Parc, A. Belguise, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 804 (1964).

³⁰ M. Hellin, M. Davidson, D. Lumbroso, P. Guiliani et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 2974 (1964).

³¹ F. Aftalion, D. Lumbroso, M. Hellin et F. Coussemant, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1958 (1965).

³² J. P. Durand, Thèse Paris (1964).

³³ C. Bocard, Résultats à paraître.